



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C11D 3/37, 17/00, B01J 13/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/38944 (43) Date de publication internationale: 5 août 1999 (05.08.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00212</p> <p>(22) Date de dépôt international: 2 février 1999 (02.02.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/01160 2 février 1998 (02.02.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LANNIBOIS-DREAN, Hélène [FR/FR]; 25 bis, rue de la République, F-94220 Charenton le Pont (FR). MORVAN, Mikel [FR/FR]; 30-32, rue de Belfort, F-92400 Courbevoie (FR). JOUBERT, Daniel [FR/FR]; 26, hameau du Bois du Luddé, F-60500 Vineuil-Saint-Firmin (FR).</p> <p>(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: SYSTEM GRANULATES COMPRISING A HYDROPHOBIC ORGANIC ACTIVE SUBSTANCE ENCAPSULATED IN AN ALKALI-WATER SOLUBLE SOLID ORGANIC POLYMER</p> <p>(54) Titre: GRANULES D'UN SYSTEME COMPRENANT UNE MATIERE ACTIVE ORGANIQUE HYDROPHOBE ENCAPSULEE DANS UN POLYMERE ORGANIQUE SOLIDE ALCALI-HYDROSOLUBLE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns solid granulates of a system comprising at least a hydrophobic organic active substance (for example an active detergent substance) encapsulated in solid particles of an alkali-water soluble organic polymer derived by emulsion polymerisation, said particles being dispersed in and encapsulated by a matrix in a water soluble or water dispersible dry organic compound. The invention also concerns the use of said granulates in detergent compositions, in particular for cleaning hard surfaces or for washing clothes and the detergent compositions.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Granulés solides secs d'un système comprenant des particules d'au moins une matière active organique hydrophobe (par exemple matière active de détergence) encapsulée dans des particules solides d'un polymère organique alcali-hydrosoluble obtenu par polymérisation en émulsion, lesdites particules étant dispersées dans et encapsulées par une matrice en un composé organique sec hydrosoluble ou hydrodispersable. Utilisation desdits granulés dans les compositions détergentes, notamment pour le nettoyage des surfaces dures ou pour le lavage du linge et compositions détergentes.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

GRANULES D'UN SYSTEME COMPRENANT UNE MATIERE ACTIVE ORGANIQUE HYDROPHOBE ENCAPSULEE
DANS UN POLYMERE ORGANIQUE SOLIDE ALCALI-HYDROSOLUBLE

5 La présente invention a pour objet des granulés solides secs d'un système comprenant des particules d'au moins une matière active organique hydrophobe (par exemple matière active de détergence) encapsulée dans des particules solides d'un polymère organique alcali-hydrosoluble obtenu par polymérisation en émulsion, lesdites particules étant dispersées dans et encapsulées par une matrice en un composé
10 organique sec hydrosoluble ou hydrodispersable ; elle vise également un procédé de préparation desdits granulés, de même que l'utilisation desdits granulés comme additif, notamment comme additif de détergence, dans des compositions destinées à un milieu aqueux alcalin ou susceptibles de former avec l'eau un milieu aqueux alcalin, notamment dans les compositions détergentes ; l'invention vise également les compositions
15 détergentes comprenant ledit additif.

On entend par "matière active de détergence" toute matière active susceptible d'être présente dans une composition détergente.

Des matières actives, telles que des biocides, des activateurs de blanchiment, des azurants optiques, des agents anti-UV, des agents antioxydants, des catalyseurs de
20 blanchiment ..., peuvent être présentes et poser des problèmes, soit en raison de leur état physique (liquide à adsorber sur un support, dans le cas des lessives en poudre) soit de stabilité ou d'agressivité vis-à-vis d'autres additifs de la formulation dans laquelle ils sont contenus.

La Demanderesse a trouvé un système d'encapsulation des matières actives
25 organiques hydrophobes, notamment matières actives hydrophobes de détergence, permettant de ne libérer la matière active qu'essentiellement en milieu alcalin, par exemple pendant le lavage du linge.

Un premier objet de l'invention consiste en des granulés solides secs (G), dispersables dans l'eau, d'un système (S) comprenant des particules (pS),
30 lesdites particules (pS) comprenant au moins une matière active organique hydrophobe (MA) encapsulée dans des particules solides (pAS) d'un polymère organique alcali-hydrosoluble (AS) obtenu par polymérisation en émulsion d'au moins un monomère anionique éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire et d'au moins un comonomère éthyléniquement insaturé non-ionique polymérisable par voie radicalaire, la
35 quantité dudit ou desdits monomère(s) anionique(s) représentant au moins 10%, de préférence au moins 20%, tout particulièrement de 25 à 60% en poids de la quantité totale de monomères,

lesdites particules (pS) étant dispersées dans et encapsulées par une matrice en au moins un composé organique solide sec hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), au moins 0,1% en poids d'au moins un agent émulsifiant par rapport au poids de copolymère alcali-hydrosoluble (AS) se présentant à l'interface matrice (MO) / particules (pS) de système (S).

Toutes les matières actives, qu'elles soient solides, liquides (telles quelles ou en solution dans un solvant) conviennent à l'invention, dans la mesure où elles ne sont pas miscibles ou ne sont que très faiblement miscibles dans l'eau.

Par faiblement miscible, on entend des matières actives dont la solubilité dans l'eau à pH 7 ne dépasse pas 20% en poids, de préférence pas 10 % en poids.

Par la suite, on entendra par matière active, soit une matière active pure telle quelle ou dans un solvant, soit un mélange de matières actives telles quelles ou dans un solvant.

A titre d'exemples de matières actives (MA) on peut mentionner les matières actives hydrophobes de détergence, comme par exemple les catalyseurs de blanchiment, les agents biocides, les activateurs de blanchiment, les agents anti-UV, les azurants optiques, les agents antioxydants.

Comme exemples d'agents biocides, on peut citer les bactéricides (triclosan ...), les fongicides.

Comme exemples d'activateurs de blanchiment, on peut mentionner ceux engendrant dans le milieu lessiviel un peroxyacide carboxylique, comme la tétraacétyléthylènediamine, la tétraacétyl méthylènediamine

Comme exemples d'azurants optiques, on peut mentionner les dérivés du stilbène, de pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, méthinecyanines, thiophènes

Comme exemples d'agent anti-UV ou d'agent antioxydant, on peut citer la vanilline et ses dérivés.

Comme exemples de catalyseurs de blanchiment, on peut citer les dérivés du manganèse ou autres métaux, tels que ceux décrits dans US-A-5 246 621, US-A-5 244 594, US-A-5 194 416, US-A- 5 114 606, EP-A-549 271, EP-A-549 272, EP-A-544 440, EP-A-544 490, US-A-4 430 243, US-A-5 114 611, US-A-4 728 455, US-A-5 284 944, US-A-5 246 612 ...

La quantité de matière active (MA) pouvant être présente dans lesdites particules (pS) du système (S), peut aller de 20 à 70, de préférence de 40 à 60 parties en poids de matière active (MA) pour 100 parties en poids de polymère alcali-hydrosoluble (AS).

On entend par polymère "alcali-hydrosoluble" (AS), un polymère susceptible de se dissoudre ou de se disperser dans un milieu aqueux de pH supérieur à 7, de préférence de pH d'au moins 9,5 à une température de l'ordre de 20 à 90°C. Celui-ci n'est pas hydrosoluble à un pH inférieur à 7.

- 5 Lesdits polymères alcali-hydrosolubles (AS) dérivent d'au moins un monomère anionique éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire et d'au moins un comonomère éthyléniquement insaturé non ionique polymérisable par voie radicalaire.

Comme exemples de monomères anioniques, on peut citer :

- 10 . les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, comme les acides acrylique, méthacrylique, maleique, itaconique ...
 . les monomères sulfonés α - β éthyléniquement insaturés, comme le vinylbenzène sulfonate ...

Le taux de monomère anionique est bien entendu fonction de l'hydrophilie de celui-ci.

- 15 D'une manière préférentielle, lesdits monomères anioniques sont des monomères carboxyliques.

Comme exemples de monomères non ioniques, on peut citer :

- 20 . les monomères vinylaromatiques : styrène, vinyltoluène ...
 . les alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés : acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle ...
 . les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés : acétates, propionates ...
 . les halogénures de vinyle ou de vinylidène : chlorures ...
 . les diènes aliphatiques conjugués : butadiène ...
 . les nitriles α - β éthyléniquement insaturés : acrylonitrile ...
 25 . les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés : acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle ...
 . les amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés : acrylamide, méthacrylamide ...

- Lesdits polymères alcali-hydrosolubles (AS) peuvent aussi dériver d'une composition monomère contenant en outre au moins un comonomère réticulant polyfonctionnel (MR) (contenant au moins deux insaturations éthyléniques) et/ou au moins un comonomère amphiphile non-ionique (MG) éthyléniquement insaturé susceptible de former des copolymères greffés avec les autres comonomères.
- 30

- Ledit ou lesdits comonomère(s) réticulant(s) polyfonctionnel(s) (MR) peut ou peuvent représenter de l'ordre de 0,01 à 1%, de préférence de 0,01 à 0,5% de l'ensemble des monomères de la composition monomère.
- 35

A titre d'exemple de comonomères réticulants (MR), on peut citer :

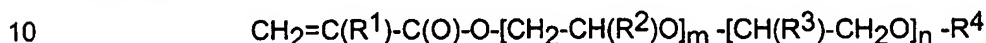
- . le glyoxal bis acrylamide
 . l'éthylène glycol diacrylate ou diméthacrylate

- . le triméthylolpropanetriméthacrylate, le pentaéритritol triacrylate
- . les polyallyl éthers d'éthylène glycol, de glycérol, de pentaéритritol, de diéthylèneglycol
- . l'acrylate d'allyle
- . le divinylbenzène, le trivinybenzène et les alkyldivinylbenzènes

5 . le divinyl éther

Ledit ou lesdits comonomère(s) amphiphile(s) non-ionique(s) greffant(s) (MG) peut ou peuvent représenter jusqu'à 20% de l'ensemble des monomères.

A titre d'exemple de comonomères amphiphiles greffants (MG) , on peut citer ceux de formule



dans laquelle

- . R^1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
- . R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone
- 15 . R^4 est
 - . un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone
 - . un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyle
 - . un radical alkylphényle contenant de 8 à 10 atomes de carbone
- . n va de 6 à 100 et m de 0 à 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et
- 20 leur somme comprise entre 6 et 100.

On peut mentionner tout particulièrement les comonomères amphiphiles décrits dans EP-A- 705 854 et US-A-4 384 096, notamment le comonomère greffant (MG') de formule ci-dessus, dans laquelle R^1 est un radical méthyle, R^2 est un atome d'hydrogène, m est égal à 25, n est égal à zéro et R^4 est un radical alkyle en $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$.

- 25 Comme exemples de copolymères alcali-hydrosolubles (AS), on peut citer notamment les copolymères dérivés
- . d'une composition monomère constituée d'esters acryliques et/ou méthacryliques et d'au moins 30% d'acide acrylique et/ou méthacrylique
 - . de ladite composition monomère contenant en outre un comonomère réticulant glyoxal
 - 30 bis acrylamide ou éthylène glycol diméthacrylate
 - . de ladite composition monomère contenant en outre le comonomère greffant (MG').

Pour une bonne réalisation de l'invention, lesdits granulés (G) dispersables dans l'eau, comprennent :

- de 5 à 90%, de préférence de 40 à 85 % de leur poids de particules (pS) de système (S)
- 35 - de 3 à 90%, de préférence de 10 à 60%, tout particulièrement de 15 à 50% de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO).

Parmi les composés organiques hydrosoluble ou hydrodispersable pouvant constituer la matrice (MO), on peut citer

- les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
- les polyélectrolytes (PE) sous forme acide, appartenant à la famille des polyacides faibles, ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de préférence comprise
5 entre 1 000 et 5 000 g/mole
- les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)
- les acides aminés ou sels hydrosolubles ou hydrodispersables d'acides aminés (AA)
- les agents tensioactifs (TA) dont le diagramme de phases binaire eau-tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en
10 poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à 60°C.
- ou leurs mélanges.

Parmi les polypeptides (PP) de synthèse hydrosolubles ou hydrodispersables pouvant constituer l'écorce, on peut mentionner les homopolymères ou copolymères
15 dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou
20 glutamique et d'acides aminés autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

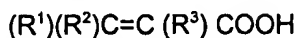
Parmi les polypeptides (PP) d'origine végétale pouvant constituer la matrice, on peut citer les protéines d'origine végétale ; celles-ci sont de préférence hydrolysées, avec
25 un degré d'hydrolyse inférieur ou égal à 40%, par exemple de 5 à moins de 40%.

Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif les protéines provenant des graines protéagineuses notamment celles de pois, de féverole, de lupin, de haricot, et de lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet ; les protéines
30 provenant des graines oléagineuses notamment celles du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, et de la noix de coco ; les protéines provenant des feuilles notamment de luzerne, et d'orties ; et les protéines provenant d'organes végétaux de réserves enterrées notamment celle de pomme de terre, et de betterave.

Parmi les protéines d'origine animale, on peut citer, par exemple, les protéines
35 musculaires notamment les protéines du stroma, et la gélatine; les protéines provenant du lait notamment la caséine, la lactoglobuline ; et les protéines de poissons.

La protéine est de préférence d'origine végétale, et plus particulièrement provient du soja ou du blé.

Le polyélectrolyte (PE) peut être choisi parmi ceux issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante



formule dans laquelle R^1 , R^2 , et R^3 sont identiques ou différents et représentent

- 5 . un atome d'hydrogène,
- . un radical hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, méthyle de préférence
- . une fonction $-COOH$
- . un radical $-R-COOH$, où R représente un reste hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un reste alkylène contenant 1 ou 2 atomes de
- 10 carbone, méthylène tout particulièrement.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

- Conviennent également les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères
- 15 et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les amides copolymérisables comme l'acrylamide ou le méthacrylamide. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTTMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL
 - 20 TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3^{ème} édition - Wiley interscience publication - 1982.

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

- Parmi les oses (O) on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le mannose,
- 25 le galactose, le ribose, et les cétones tels que le fructose.

- Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides
- 30 (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides, on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose et le tréhalose.

- Les polyholosides (ou polysaccharides) hydrosolubles ou hydrodispersables sont fortement dépolymérisés ; ils sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", Gauthier-Villars éditeurs, 1987. Plus particulièrement,
- 35 ces polyholosides ont une masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole.

A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la caroube, ces polysaccharides présentant de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500g/l.

- 5 Parmi les acides aminés (AA), on peut mentionner les acides monoaminés monocarboxylés ou dicarboxylés, les acides diaminés monocarboxylés et leurs dérivés hydrosolubles.

De préférence les acides aminés (AA) possèdent une chaîne latérale avec des propriétés acido-basiques ; ils sont choisis notamment parmi l'arginine, la lysine, l'histidine, les
10 acides aspartique, glutamique, hydroxyglutamique ; ils peuvent également se présenter sous la forme de dérivés, de préférence hydrosolubles ; il peut s'agir par exemple des sels des sodium, potassium ou ammonium, comme les glutamate, aspartate ou hydroxyglutamate de sodium.

En ce qui concerne les agents tensioactifs (TA) susceptibles de constituer la
15 matrice organique (MO), la description des phases isotrope fluide et cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique est donnée dans l'ouvrage de R.G. LAUGHLIN intitulé "The AQUEOUS PHASE BEHAVIOR OF SURFACTANTS" - ACADEMIC PRESS - 1994. Leur identification par diffusion de rayonnements (X et neutrons) est décrite dans l'ouvrage de V. LUZZATI intitulé "BIOLOGICAL MEMBRANES, PHYSICAL FACT AND
20 FUNCTION" - ACADEMIC PRESS - 1968.

Plus particulièrement, la phase cristal liquide rigide est stable jusqu'à une température au moins égale à 55°C. La phase isotrope fluide peut être coulée, tandis que la phase cristal liquide rigide ne le peut pas.

Parmi les agents tensioactifs (TA), on peut mentionner les tensioactifs glycolipidiques
25 ioniques, notamment les dérivés des acides uroniques (acides galacturonique, glucuronique, D-mannuronique, L-iduronique, L-guluronique ...), présentant une chaîne hydrocarbonée substituée ou non, saturée ou non saturée comportant de 6 à 24 atomes de carbone et préférentiellement de 8 à 16 atomes de carbone, ou leurs sels. Ce type de produits est décrit notamment dans la demande de brevet EP 532 370.

30 D'autres exemples d'agent tensioactif (TA) sont des tensio-actifs amphotères tels que les dérivés amphotères des alkyl polyamines comme l'amphionic XL[®], le Mirataine H2C-HA[®] commercialisés par Rhône Poulenc ainsi que l'Ampholac 7T/X[®] et l'Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel.

Les granulés (G) comprennent au moins 0,1 % en poids par rapport au poids de
35 polymère alcali-hydrosoluble (AS) d'au moins un agent émulsifiant, se présentant à l'interface matrice (MO) / particules (pS) de système (S).

A titre d'exemples d'agents émulsifiants, on peut citer les agents émulsifiants non-ioniques, anioniques ou amphotères.

Parmi les émulsifiants non-ioniques, on peut citer notamment les dérivés polyoxyalkylénés comme

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- 5 - les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- 10 - les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensio-actifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP se situe entre 2 et 50. De préférence, le nombre de motifs OE et/ou OP est compris entre 10 et 50.

- 15 Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

- 20 Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco et sont de préférence éthoxylés.

Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléïque, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

- 25 Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléïque, et sont de préférence éthoxylés.

- 30 Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

De même, le terme acide gras éthoxylé inclue aussi bien les produits obtenus pas éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

- 35 Les amines grasses éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylés.

Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

A titre d'exemples de tensio-actifs non ioniques du groupe des alkylphénols éthoxy
5 ou éthoxy-propoxylés, des di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés et des tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25
10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 30 motifs OE + OP,
15 les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 40 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 55 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 80 motifs OE + OP.

Parmi les émulsifiants anioniques, on peut citer les sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels,
20 les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+ avec R,
25 identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Parmi les émulsifiants amphotères, on peut citer les alkyl-bétaïnes, les alkyl diméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que
30 les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les alkylsultaïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhône-Poulenc, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel, les
35 protéines ou hydrolysats de protéines.

Lorsque le composé organique (MO) est un polypeptide (PP) ou un acide aminé (AA), ledit agent émulsifiant est choisi parmi les émulsifiants anioniques ou amphotères. Lorsque le composé organique (MO) est un polyélectrolyte (PE), ledit agent émulsifiant

est choisi parmi les émulsifiants non-ioniques ou amphotères. Lorsque le composé organique (MO) est un ose, oside ou polyholoside (O), ledit agent émulsifiant est choisi parmi les émulsifiants anioniques.

Lesdits granulés solides secs (G), peuvent être obtenus par élimination de l'eau /
5 séchage d'une dispersion aqueuse (D) comprenant lesdites particules (pS) de système (S) et ledit composé organique hydrosoluble ou hydrodispersable susceptible de former la matrice (MO).

Pour une bonne réalisation du procédé, le taux d'extrait sec de la dispersion aqueuse (D) comprenant le mélange de particules (pS) et de composé organique (MO)
10 est de l'ordre de 20 à 70%, de préférence de l'ordre de 30 à 60% en poids.

Ledit procédé peut être réalisé par

- addition à une dispersion aqueuse (latex) (LS) de particules (pS), d'au moins un composé organique (MO) et éventuellement d'un agent dispersant
- puis élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse obtenue.

15 Ladite dispersion (latex) (LS) de particules (pS) de système (S) peut contenir de l'ordre de 10 à 50%, de préférence de l'ordre de 20 à 50% de son poids desdites particules (pS) de système (S).

Le diamètre des particules (pS) de système (S) peut être de l'ordre de 20 à 700 nanomètres, de préférence de l'ordre de 100 à 400 nanomètres.

20 La dispersion aqueuse (LS) de système (S) peut être préparée par introduction de ladite matière active (MA) dans ledit polymère alcali-hydrosoluble (AS) se présentant sous forme d'un latex (LAS), l'introduction de la matière active (MA) pouvant être réalisée soit au cours de la synthèse même dudit polymère alcali-hydrosoluble par polymérisation en émulsion aqueuse, soit après la synthèse dudit polymère alcali-hydrosoluble par
25 polymérisation en émulsion aqueuse.

D'une manière préférentielle, l'introduction de la matière active (MA) dans le latex de polymère alcali soluble (LAS) est réalisée après l'étape de polymérisation en émulsion aqueuse de la composition monomère.

30 Les particules (pAS) du latex (LAS) présentent à leur surface au moins un agent émulsifiant, selon un taux d'au moins 0,1%, plus généralement de l'ordre de 0,1 à 15% du poids de polymère sec. Ce taux d'émulsifiant est fonction de la taille des particules de latex.

A titre d'exemples d'agents émulsifiants, on peut citer les :

- émulsifiants anioniques comme : les sels d'acides gras ; les alkylsulfates (lauryl sulfate de sodium), alkylsulfonates, alkylarylsulfonates (dodécylbenzène sulfonates de sodium, di-butylnaphtalène sulfonate de sodium) , alkylsulfosuccinates ou succinamates (dioctylsulfosuccinamate disodique, n-octadécylsulfosuccinamate disodique), alkylphosphates alcalins ; le dodécyldiphénylether disulfonate de sodium ; les sulfonates

d'éthers alkylphénolpolyglycoliques ; les sels d'esters d'acides alkylsulfopolycarboxyliques ; les produits de condensation des acides gras avec les acides oxy- et amino-alcanesulfoniques ; les dérivés sulfatés des éthers polyglycoliques ; les esters sulfatés d'acides gras et de polyglycols ; les alcanolamides d'acides gras sulfatés;

5 - émulsifiants non ioniques comme

. les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

. les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

. les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

. les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

10 . les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées

. les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

. les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

. les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

. les polyoxydes d'éthylène

15 . les alcanolamides d'acides gras

Parmi les émulsifiants amphotères, on peut citer les alkyl-bétaïnes, les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-

20 amphodipropionates, les alkylsultaïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhône-Poulenc, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel, les protéines ou hydrolysats de protéines.

25 D'une manière préférentielle, ledit émulsifiant est anionique ou non-ionique.

La matière active (MA) présente à l'état liquide peut être introduite directement dans le latex (LAS) de polymère alcali-hydrosoluble, si elle est suffisamment "gonflante" du polymère, ou aidée si nécessaire d'un solvant de "transfert" gonflant du polymère.

Parmi les solvants de transfert, on peut citer

30 . les esters comme l'acétate d'éthyle, le propionate de méthyle, le mélange de glutarate / adipate / succinate de méthyle (solvant "RPDE") ...

. les cétones comme la méthyléthylcétone, la cyclohexanone ...

. les alcools comme le propanol, le pentanol, le cyclohexanol ...

. les hydrocarbures aliphatiques et cycliques comme l'heptane, le décane, le

35 cyclohexane, la décaline ...

. des dérivés aliphatiques chlorés comme le dichlorométhane ...

. des dérivés aromatiques comme le toluène, l'éthylbenzène ...

. des dérivés aromatiques chlorés comme le trichlorobenzène ...

. les dialkylethers

On peut ajouter, si nécessaire, au latex (LAS) de polymère alcali-hydrosoluble, une quantité supplémentaire d'agent émulsifiant, notamment d'agent émulsifiant non-ionique polyoxyalkyléné, du type de ceux déjà mentionnés ci-dessus. Cette quantité
5 supplémentaire peut représenter de l'ordre de 0,1 à 2%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 0,2 % du poids de la matière active (MA) mise en oeuvre.

La matière active (MA) introduite est mise en contact avec le latex (LAS), sous agitation à une température de 20 à 50°C pendant 1 à 24 heures.

Ledit solvant de "transfert" peut éventuellement être éliminé par évaporation sous
10 vide si la matière active (MA) est un solide.

Le composé organique (MO) est ensuite ajouté au latex (LS) de système (S), ainsi qu'éventuellement un agent dispersant.

La quantité d'agent dispersant éventuel peut être de l'ordre de 0,02 à 20% en poids par rapport au poids de polymère alcali-hydrosoluble (AS) sec. La présence d'agent
15 dispersant est généralement favorable, notamment lorsque le composé organique (MO) n'est pas un agent tensioactif (TA) ou une protéine.

Parmi les agents dispersants pouvant être mis en oeuvre on peut citer les agents émulsifiants non-ioniques, anioniques ou amphotères ; des exemples de tels agents émulsifiants ont déjà été mentionnés ci-dessus.

20 Lorsque le composé organique (MO) est un polypeptide (PP) ou un acide aminé (AA), ledit agent émulsifiant est choisi parmi les émulsifiants anioniques ou amphotères. Lorsque le composé organique (MO) est un polyélectrolyte (PE), ledit agent émulsifiant est choisi parmi les émulsifiants non-ioniques ou amphotères. Lorsque le composé organique (MO) est un ose, oside ou polyholoside (O), ledit agent émulsifiant est choisi
25 parmi les émulsifiants anioniques.

L'opération d'élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse de particules (pS) et de composé organique (MO) peut être réalisée selon tout moyen connu de l'homme de métier, notamment par lyophilisation (c'est-dire congélation, puis sublimation) ou de préférence par séchage par atomisation.

30 Le séchage par atomisation peut être effectué dans tout appareil connu, comme une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant d'air chaud. Les conditions de mise en oeuvre sont fonction du type de matière active, du type de matrice de composé organique (MO) et d'atomiseur utilisés ; ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble du produit au cours
35 du séchage, ne dépasse pas 150°C, de préférence ne dépasse pas 110°C.

Les granulés (G) obtenus sont dispersables dans l'eau, à température ambiante, par simple agitation, pour donner un pseudo latex de système (S).

Lesdits granulés (G) peuvent éventuellement contenir en outre un agent anti-mottant ou une charge, comme notamment du carbonate de calcium, du kaolin, de la silice, une bentonite ..., qui peut être ajouté(e) totalement ou partiellement soit à la dispersion aqueuse avant élimination de l'eau, soit lors de l'étape d'atomisation ou bien à la composition de granulés finale.

Le système (S) faisant l'objet de l'invention peut être utilisé comme additif dans des compositions destinées à un milieu aqueux alcalin ou susceptibles de former avec l'eau un milieu aqueux alcalin, notamment comme additif de détergence dans des compositions détergentes, de préférence en poudre, en particulier pour le nettoyage des surfaces dures ou pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager).

En particulier, un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation dans les compositions détergentes, notamment pour le nettoyage des surfaces dures ou pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager), des granulés de système (S), comme additif de détergence.

De manière générale, lesdits granulés (G) de système (S) peuvent être utilisés selon des quantités correspondant aux doses de la matière active encapsulée usuellement utilisées dans les compositions détergentes.

Un dernier objet de l'invention consiste en des compositions détergentes pour le nettoyage des surfaces dures ou pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager), comprenant lesdits granulés (G) de système (S).

Les compositions détergentes selon l'invention, comprennent au moins un agent tensioactif, de préférence choisi parmi les agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques, en quantité généralement de l'ordre de 1 à 70% en poids, de préférence de 5 à 60% en poids, plus particulièrement de 8 à 50% en poids.

Les compositions détergentes faisant l'objet de l'invention, peuvent en outre comprendre des additifs usuels, comme des adjuvants de détergence ("builders") minéraux ou organiques, en quantité telle que la quantité totale d'adjuvant de détergence soit de l'ordre de 5 à 80% du poids de ladite composition, de préférence de 8 à 40% en poids, des agents anti-salissures, des agents antiredéposition, des agents de blanchiment, des agents de fluorescence, des agents supprimeurs de mousses, des agents adoucissants, des enzymes et d'autres additifs tels que des alcools, des agents tampons, des charges, des pigments ...

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1Caractéristiques du latex d'encapsulation

* composition monomère de départ (% en poids)

5	. acrylate de butyle	10 %
	. acrylate d'éthyle	56,4%
	. acide méthacrylique	33,6%

* émulsifiants 0,955 % par rapport à l'ensemble des monomères

(0,015% de nonylphénol éthoxylé contenant 25 motifs OE en moyenne par mole, sous la

10 forme sel d'ammonium + 0,94% de tetrapropylbenzène sulfonate de sodium)

* extrait sec = 38,9%

* diamètre des particules = 200 nanomètres environ

On prépare une solution à 400g/l de triclosan dans du solvant RPDE.

On prépare un mélange par introduction dans 20g du latex ci-dessus, de 0,8ml de RPDE

15 et de 2ml de RHODASURF T (tensioactif non-ionique de RHONE-POULENC) à 5g/l, mélange qui est porté à 50°C.

On introduit goutte à goutte dans ce mélange, sous agitation mécanique, 5ml de la solution de triclosan.

On laisse le milieu sous agitation à 50°C pendant 1 heure, puis 1 heure à température

20 ambiante.

On obtient ainsi un système biocide encapsulé, sous forme d'un latex.

Exemple 2

25 Dans un mélangeur, on prépare la dispersion suivante :

Composition

% en poids

système biocide encapsulé, sous forme d'un latex, de l'exemple 1 89% (exprimé en dispersion aqueuse)

Amphionic XL* (commercialisé par RHODIA 2,1%

30 acide polyacrylique (Mw = 2000) 8,9%

* solution dans l'eau d'alkylaminocarboxylate, à 40% d'extrait sec, dont 10% de chlorure de sodium

35 1 kg de cette dispersion est atomisé dans des conditions standards d'une colonne d'atomisation type NIRO® (115°C en entrée et 60°C en sortie). Une poudre coulable est obtenue.

Exemple 3

Dans un mélangeur, on prépare la dispersion suivante :

	<u>Composition</u>	% en poids
5	système biocide encapsulé, sous forme d'un latex, de l'exemple 1 (exprimé en dispersion aqueuse)	85,4%
	FP940*	1,4%
	FP900**	13,2%
10	* hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International	
	** hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse de 15%, de Protein Technologies International	
15	1 kg de cette dispersion est atomisé dans des conditions standards d'une colonne d'atomisation type NIRO® (115°C en entrée et 60°C en sortie). Une poudre coulable est obtenue.	

Exemple 4

Dans un mélangeur, on prépare la dispersion suivante :

	<u>Composition</u>	% en poids
20	système biocide encapsulé, sous forme d'un latex, de l'exemple 1 en dispersion aqueuse)	89% (exprimé
25	FP940*	1,4%
	FP900**	6,6%
	Saccharose	6,6%

1 kg de cette dispersion est atomisé dans des conditions standards d'une colonne d'atomisation type NIRO® (115°C en entrée et 60°C en sortie). Une poudre coulable est obtenue.

REVENDICATIONS

- 1) Granulés solides secs (G), dispersables dans l'eau, d'un système (S)
5 comprenant des particules (pS),
lesdites particules (pS) comprenant au moins une matière active organique hydrophobe (MA) encapsulée dans des particules solides (pAS) d'un polymère organique alcali-hydrosoluble (AS) obtenu par polymérisation en émulsion d'au moins un monomère anionique éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire et d'au moins un
10 comonomère éthyléniquement insaturé non-ionique polymérisable par voie radicalaire, la quantité dudit ou desdits monomère(s) anionique(s) représentant au moins 10%, de préférence au moins 20%, tout particulièrement de 25 à 60% en poids de la quantité totale de monomères,
lesdites particules (pS) étant dispersées dans et encapsulées par une matrice en au
15 moins un composé organique solide sec hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), au moins 0,1% en poids d'au moins un agent émulsifiant par rapport au poids de copolymère alcali-hydrosoluble (AS) se présentant à l'interface matrice (MO) / particules (pS) de système (S).
- 20 2) Granulés selon la revendication 1), caractérisés en ce que la matière active (MA) est choisie parmi les matières actives de détergence.
- 3) Granulés selon la revendication 1) ou 2), caractérisés en ce que la matière active (MA) est choisie parmi les catalyseurs de blanchiment, les agents biocides, les
25 activateurs de blanchiment, les agents anti-UV, les azurants optiques, les agents antioxydants.
- 4) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisés en ce que la quantité de matière active (MA) va de 20 à 70, de préférence de 40 à 60 parties en
30 poids de matière active pour 100 parties en poids de polymère alcali-hydrosoluble (AS).
- 5) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisés en ce que le polymère alcali-hydrosoluble (AS) est susceptible de se dissoudre ou de se disperser dans un milieu aqueux de pH supérieur à 7, de préférence de pH d'au moins
35 9,5 à une température de l'ordre de 20 à 90°C.

6) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisés en ce que le monomère anionique est choisi parmi les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, comme les acides acrylique, méthacrylique, maleique, itaconique et les monomères sulfonés α - β éthyléniquement insaturés, comme le
5 vinylbenzène sulfonate.

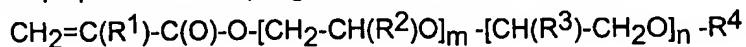
7) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisés en ce que le monomère non ionique est choisi parmi
 . les monomères vinylaromatiques
 10 . les alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés
 . les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés
 . les halogénures de vinyle ou de vinylidène
 . les diènes aliphatiques conjugués
 . les nitriles α - β éthyléniquement insaturés
 15 . les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés
 . les amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés

8) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisés en ce que les polymères alcali-hydrosolubles (AS) dérivent d'une composition monomère
 20 contenant en outre au moins un comonomère réticulant polyfonctionnel (MR) et/ou au moins un comonomère amphiphile non-ionique (MG) éthyléniquement insaturé susceptible de former des copolymères greffés avec les autres comonomères.

9) Granulés selon la revendication 8), caractérisés en ce que le(s) comonomère(s)
 25 réticulant(s) polyfonctionnel(s) (MR) représente(nt) de l'ordre de 0,01 à 1%, de préférence de 0,01 à 0,5% de l'ensemble des monomères de la composition monomère.

10) Granulés selon la revendication 8), caractérisés en ce que le(s) comonomère(s) amphiphile(s) non-ionique(s) greffant(s) (MG) représente(nt) jusqu'à 20% de l'ensemble
 30 des monomères.

11) Granulés selon la revendication 8) ou 10), caractérisé en ce que le comonomère amphiphile non-ionique greffant (MG) a pour formule



35 dans laquelle

. R^1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

. R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

. R⁴ est

- . un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone
 - . un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyle
 - . un radical alkylphényle contenant de 8 à 10 atomes de carbone
- 5 . n va de 6 à 100 et m de 0 à 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre 6 et 100.

- 12) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisés en ce que le polymère alcali-hydrosoluble (AS) est choisi parmi ceux dérivés
- 10 . d'une composition monomère constituée d'esters acryliques et/ou méthacryliques et d'au moins 30% d'acide acrylique et/ou méthacrylique
- . de ladite composition monomère contenant en outre un comonomère réticulant glyoxal bis acrylamide ou éthylène glycol diméthacrylate
- . de ladite composition monomère contenant en outre le comonomère greffant de formule
- 15
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)\text{O}]_m-[\text{CH}(\text{R}^3)-\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{R}^4$$
- dans laquelle
- R¹ est un radical méthyle, R² est un atome d'hydrogène, m est égal à 25, n est égal à zéro et R⁴ est un radical alkyle en C₂₂H₄₅.

- 20 13) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisés en ce que le composé organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) est choisi parmi :
- les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
 - les polyélectrolytes (PE) sous forme acide, appartenant à la famille des polyacides
- 25 faibles
- les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)
 - les acides aminés ou sels hydrosolubles ou hydrodispersables d'acides aminés (AA)
 - les agents tensioactifs (TA) dont le diagramme de phases binaire eau-tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en
- 30 poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à 60°C.
- ou leurs mélanges.

- 14) Granulés selon la revendication 13), caractérisés en ce que le les polypeptides
- 35 (PP) sont choisis parmi
- les homopolymères ou copolymères de synthèse dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides aminés, préférentiellement de l'acide aspartique et/ou glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse

- les protéines d'origine végétale, notamment du soja ou du blé, de préférence hydrolysées avec un degré d'hydrolyse inférieur ou égal à 40%
- les protéines d'origine animale, notamment celles provenant du lait.

5 15) Granulés selon la revendication 13), caractérisés en ce que les polyélectrolytes (PE) sont choisis parmi les polyacides faibles de masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole, de préférence comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

10 16) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 15), caractérisés en ce que lorsque le composé organique (MO) est un polypeptide (PP) ou un acide aminé (AA), l'agent émulsifiant à l'interface matrice (MO) / particules (pS) est choisi parmi les émulsifiants anioniques ou amphotères, lorsque le composé organique (MO) est un polyélectrolyte (PE), ledit agent émulsifiant est choisi parmi les émulsifiants non-ioniques ou amphotères, lorsque le composé organique (MO) est un ose, oside ou polyholoside
15 (O), ledit agent émulsifiant est choisi parmi les émulsifiants anioniques.

 17) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 16), caractérisés en ce qu'ils comprennent :
- de 5 à 90%, de préférence de 40 à 85 % de leur poids de particules (pS) de système (S)
20 - de 3 à 90%, de préférence de 10 à 60%, tout particulièrement de 15 à 50% de leur poids de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO).

 18) Procédé de préparation des granulés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 17), par élimination de l'eau / séchage d'une dispersion aqueuse (D)
25 comprenant lesdites particules (pS) de système (S) et ledit composé organique hydrosoluble ou hydrodispersable susceptible de former la matrice (MO).

 19) Procédé selon la revendication 18), caractérisé en ce que la dispersion (D) est obtenue par addition à une dispersion aqueuse (LS) de particules (pS), d'au moins un
30 composé organique (MO) et éventuellement d'un agent dispersant.

 20) Procédé selon la revendication 18) ou 19), caractérisé en ce que la dispersion (D) comprend de 5 à 90%, de préférence de 40 à 85 % en poids sec de particules (pS) de système (S) et de 3 à 90%, de préférence de 10 à 60%, tout particulièrement de 15 à
35 50% en poids sec de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO).

21) Procédé selon l'une quelconque des revendications 18) à 20), caractérisé en ce que ladite dispersion (D) présente un extrait sec de 20 à 70%, de préférence de 30 à 62% en poids.

5 22) Procédé selon l'une quelconque des revendications 19) à 21), caractérisé en ce que la dispersion (LS) contient de l'ordre de 10 à 50%, de préférence de l'ordre de 20 à 50% de son poids de particules (pS) de diamètre de l'ordre de 20 à 700 nanomètres, de préférence de l'ordre de 100 à 400 nanomètres.

10 23) Procédé selon l'une quelconque des revendications 19) à 22), caractérisé en ce que la dispersion (LS) est susceptible d'être obtenue par introduction de ladite matière active (MA) dans des particules (pAS) de polymère alcali-hydrosoluble (AS) par mise en contact de ladite matière active, éventuellement à l'aide d'un solvant de transfert, avec
15 ledit polymère alcali-hydrosoluble (AS) se présentant sous forme d'un latex (LAS) de particules (pAS) présentant à leur surface au moins un agent émulsifiant, selon un taux d'au moins 0,1%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 15% du poids de polymère sec.

 24) Procédé selon la revendication 23), caractérisé en ce que l'introduction de ladite matière active est réalisée conjointement à celle d'une quantité supplémentaire d'agent
20 émulsifiant représentant de l'ordre de 0,1 à 2%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 0,2 % du poids de matière active mise en oeuvre.

 25) Procédé selon la revendication 23) ou 24), caractérisé en ce que l'introduction de ladite matière active par mise en contact avec le latex (LAS), est réalisée sous
25 agitation à une température de 20 à 50°C pendant 1 à 24 heures.

 26) Procédé selon la revendication 18), caractérisé en ce que la quantité d'agent dispersant éventuel dans la dispersion (D) est de l'ordre de 0,02 à 20% en poids par rapport au poids de polymère alcali-hydrosoluble (AS) sec.

30

 27) Procédé selon l'une quelconque des revendications 18) à 26), caractérisé en ce que le séchage de la dispersion (D) est réalisé par lyophilisation ou par atomisation.

 28) Procédé selon l'une quelconque des revendications 18) à 27), caractérisé en ce
35 que des agents antimottants sont introduits pendant l'étape de séchage.

 29) Utilisation des granulés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 17) ou susceptibles d'être obtenus selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque

des revendication 18) à 28), dans les compositions détergentes, notamment pour le nettoyage des surfaces dures ou pour le lavage du linge.

5 30) Compositions détergentes, notamment pour le nettoyage des surfaces dures ou pour le lavage du linge, comprenant les granulés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 17) ou susceptibles d'être obtenus selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendication 18) à 28).

10 31) Utilisation selon la revendication 29) ou compositions détergentes selon la revendication 30), caractérisée(s) en ce que le système est utilisé selon une quantité correspondant aux doses habituelles d'utilisation dans les compositions détergentes de la matière active qu'il encapsule.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/00212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D3/37 C11D17/00 B01J13/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 759 956 A (AMER GAMAL I ET AL) 26 July 1988 see claims 1,10,27,28 ---	1-3,5-7, 29-31
A	US 5 419 846 A (JAEKEL FRANK ET AL) 30 May 1995 see claims 1,12,23,26; examples 1,2 ---	1-3,5-7, 29-31
A	US 3 666 680 A (BRIGGS BENJAMIN R) 30 May 1972 see claims; examples ---	1-3,5-7, 29-31
A	EP 0 468 824 A (WARWICK INT GROUP) 29 January 1992 see claims 1,4-6,9; example 1; table 2 --- -/--	1-3,5-7, 29-31
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 April 1999		Date of mailing of the international search report 29/04/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No
PCT/FR 99/00212

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 384 096 A (SONNABEND LAWRENCE F) 17 May 1983 cited in the application see column 12, line 25 - line 31; examples 2,3,5 ----	1,4-8,11
A	EP 0 633 310 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 January 1995 see claims; examples -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00212

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4759956 A	26-07-1988	AU 598371 B AU 1639488 A CA 1333137 A EP 0292314 A JP 1969961 C JP 6102147 B JP 63305931 A	21-06-1990 24-11-1988 22-11-1994 23-11-1988 18-09-1995 14-12-1994 13-12-1988
US 5419846 A	30-05-1995	DE 4227277 A AU 667936 B AU 4466293 A BR 9303221 A CA 2104248 A EP 0583744 A JP 6172800 A ZA 9306001 A	24-02-1994 18-04-1996 24-02-1994 08-03-1994 19-02-1994 23-02-1994 21-06-1994 10-03-1994
US 3666680 A	30-05-1972	NONE	
EP 0468824 A	29-01-1992	DE 69118985 D DE 69118985 T	30-05-1996 05-09-1996
US 4384096 A	17-05-1983	AR 225904 A AT 5415 T AU 527072 B AU 5295379 A BR 7907649 A CA 1152668 A DK 496979 A,B, EP 0011806 A	14-05-1982 15-12-1983 17-02-1983 29-05-1980 08-07-1980 23-08-1983 28-05-1980 11-06-1980
EP 0633310 A	11-01-1995	FR 2708279 A BR 9402654 A CA 2127626 A CN 1100136 A JP 7070592 A US 5643863 A	03-02-1995 04-04-1995 09-01-1995 15-03-1995 14-03-1995 01-07-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. : Internationale No
PCT/FR 99/00212

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C11D3/37 C11D17/00 B01J13/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C11D B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 759 956 A (AMER GAMAL I ET AL) 26 juillet 1988 voir revendications 1,10,27,28 ---	1-3,5-7, 29-31
A	US 5 419 846 A (JAEKEL FRANK ET AL) 30 mai 1995 voir revendications 1,12,23,26; exemples 1,2 ---	1-3,5-7, 29-31
A	US 3 666 680 A (BRIGGS BENJAMIN R) 30 mai 1972 voir revendications; exemples ---	1-3,5-7, 29-31
A	EP 0 468 824 A (WARWICK INT GROUP) 29 janvier 1992 voir revendications 1,4-6,9; exemple 1; tableau 2 --- -/--	1-3,5-7, 29-31
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 avril 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 29/04/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Loiselet-Taisne, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No
PCT/FR 99/00212

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 384 096 A (SONNABEND LAWRENCE F) 17 mai 1983 cité dans la demande voir colonne 12, ligne 25 - ligne 31; exemples 2,3,5 ---	1,4-8,11
A	EP 0 633 310 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 janvier 1995 voir revendications; exemples -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. : Internationale No

PCT/FR 99/00212

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4759956 A	26-07-1988	AU 598371 B	21-06-1990
		AU 1639488 A	24-11-1988
		CA 1333137 A	22-11-1994
		EP 0292314 A	23-11-1988
		JP 1969961 C	18-09-1995
		JP 6102147 B	14-12-1994
		JP 63305931 A	13-12-1988
US 5419846 A	30-05-1995	DE 4227277 A	24-02-1994
		AU 667936 B	18-04-1996
		AU 4466293 A	24-02-1994
		BR 9303221 A	08-03-1994
		CA 2104248 A	19-02-1994
		EP 0583744 A	23-02-1994
		JP 6172800 A	21-06-1994
		ZA 9306001 A	10-03-1994
US 3666680 A	30-05-1972	AUCUN	
EP 0468824 A	29-01-1992	DE 69118985 D	30-05-1996
		DE 69118985 T	05-09-1996
US 4384096 A	17-05-1983	AR 225904 A	14-05-1982
		AT 5415 T	15-12-1983
		AU 527072 B	17-02-1983
		AU 5295379 A	29-05-1980
		BR 7907649 A	08-07-1980
		CA 1152668 A	23-08-1983
		DK 496979 A,B,	28-05-1980
		EP 0011806 A	11-06-1980
EP 0633310 A	11-01-1995	FR 2708279 A	03-02-1995
		BR 9402654 A	04-04-1995
		CA 2127626 A	09-01-1995
		CN 1100136 A	15-03-1995
		JP 7070592 A	14-03-1995
		US 5643863 A	01-07-1997